

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-106106  
(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl. D01F 4/00  
D01F 6/38

(21)Application number : 03-267523

(71)Applicant : KURABO IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1991

(72)Inventor : IKEDA TAKUMI  
YAMADA MASARU  
NOJIMA SHOJI  
KONDO TAKASHI  
SAKAI FUMIAKI

OK  
~~OK~~

(54) FIBER OF POLYMER COMBINED WITH ANIMAL PROTEIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject fibers useful as a substitute for animal hair fibers and capable of effectively reutilizing animal hair fiber wastes having been wasted, etc., by spinning the polymer product of a vinylic monomer with the dissolved protein of the animal hair and subsequently drawing the spun fibers.

CONSTITUTION: The polymer product of a vinylic monomer with a protein obtained by dissolving animal hair is spun and subsequently drawn to provide the objective fibers. The vinylic monomer and the protein are polymerized preferably in an aqueous solution of zinc chloride. The protein is obtained preferably e.g. by a method comprising oxidatively decomposing the animal hair with a high concentration aqueous solution of hydrogen peroxide in a weakly acidic liquid medium such as water having a pH controlled with ammonia, and subsequently mixing the dissolved animal hair with an organic acid to deposit the dissolved product of the animal hair. 70-80% of all vinylic monomers comprises preferably acrylonitrile.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3130982

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106106

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>D 0 I F 4/00  
6/38

課別記号

A 7199-3B  
7199-3B

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号	特願平3-267523	(71)出願人	000001096 倉敷紡績株式会社 岡山県倉敷市本町7番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月16日	(72)発明者	池田 巧 大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡績株式会社技術研究所内
		(72)発明者	山田 優 三重県津市江戸橋3丁目85番地 倉敷紡績株式会社津工場内
		(72)発明者	野島 昌治 三重県津市江戸橋3丁目85番地 倉敷紡績株式会社津工場内
		(74)代理人	弁理士 青山 蔡 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 獣毛蛋白質を結合した重合体繊維

## (57)【要約】

【目的】 獣毛繊維の代替品にもなり、該繊維特有の諸性質を具備する重合体繊維を提供する。

【構成】 獣毛可溶化処理によって調製された蛋白質とビニル系ポリマーとの重合体生成物を紡糸延伸して得られる獣毛蛋白質と結合した重合体繊維。

(2) 特開平5-106106

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 獣毛可溶化処理によって調製された蛋白質とビニル系モノマーとの重合体生成物を糸延伸して得られる獣毛蛋白質を結合した重合体繊維。

【請求項2】 獣毛が羊毛である請求項1記載の繊維。

【請求項3】 獣毛の可溶化処理によって調製された蛋白質とビニル系モノマーを重合媒体中で重合させ、得られた重合体生成物を糸延伸することを特徴とする獣毛蛋白質を結合した重合体繊維の製造方法。

【請求項4】 重合媒体が塩化亜鉛水溶液である請求項3記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、獣毛の可溶化処理によって調製される蛋白質とビニル系モノマーとの重合体を原料とする繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 羊毛等の獣毛繊維は、特有の暖感触があり、保温性が良く、柔軟で軽く、良好な吸湿性を示すだけでなく、優れた紡織性や染色性を有するので、繊維としては非常に有用なものであるが、天然物のため限られた繊度、繊維長の繊維しか得られずスト高であり、利用が制限されている。

【0003】 このため、この種の繊維の代替品として、主として食料蛋白質、例えば、牛乳蛋白質（カゼイシン）、トウモロコシ蛋白質、酵母蛋白質、大豆蛋白質、落花生蛋白質およびゼラチン等やこれらの蛋白質の誘導体をビスコースに混合糸したブレンド繊維（例えば、特公昭35-2053号および同36-20765号各公報参照）およびこれらの蛋白質とビニル系モノマーとの共重合体を糸糸して得られる繊維（例えば、特公昭37-18387号、同38-9431号および同40-9059号各公報参照）が開発され、実用に供されている。

【0004】 しかしながら、この種の繊維には、僅か約3~40%程度しか含まれない蛋白質成分を貴重な上記食料資源を犠牲にして精製しなければならない難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、当該分野の従来技術においては全く認識されていなかったこの技術的課題、即ち、獣毛蛋白質を再生繊維として利用するという技術的課題（この理由は、獣毛はシガルファイト結合で強固に架橋されているので、可溶化が非常に困難であり、また、強い条件下で溶解するとアミノ酸まで分解が進行するので、獣毛蛋白質を効率よく回収できない、ということに起因すると考えられる）を克服して上記の問題点を解決するためになされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ちこの発明は、獣毛の

50

【0013】 本発明に用いるビニル系モノマーは、上記

可溶化処理によって調製される蛋白質とビニル系モノマーとの重合体生成物を糸延伸して得られる獣毛蛋白質を結合した重合体繊維に関する。

【0007】 本発明に使用する獣毛は典型的には羊毛であり、その他、アルパカ、モヘア、アンゴラ、カシミア、羽毛等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0008】 獣毛の可溶化処理法としては、弱アルカリ性液状媒体中において比較的高濃度の酸化剤を用いる酸化分解法、獣毛の成分であるケラチンを加水分解する各種の蛋白質分解酵素を用いる酵素法、およびメルカブトエタノールやメルカブトエチルアミン等用いる還元法等が例示されるが、酸化分解法が好ましく、これについてはさらに詳述する。

【0009】 酸化分解法に使用する液状媒体としては水、アルコール類（メタノール、エタノールおよびプロパンノール等）が一般的であり、これらは所望により2種以上併用してもよい。これらの液状媒体の弱アルカリ性領域へのpH調製剤としてはアンモニア、アルカリ金属水酸化物、アミン類およびアルカリ金属炭酸塩等が例示され。これらは使用する液状媒体や酸化剤の種類等に応じて適宜選定すればよい。

【0010】 酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過硫酸その他の過酸化物が例示されるが、安価で扱い易く、獣毛の可溶化後の後処理が容易で可溶化物中に有害成分を残存させない等の理由から過酸化水素が最も好ましい。酸化剤の濃度は通常20%以上、好ましくは25%~35%である。獣毛の可溶化は使用する酸化剤の種類や濃度および溶解媒体の種類によって左右されるが、

可溶化時間は一般的に約0.1~1.0時間である。たとえば35%過酸化水素とアンモニアを用いてpHを約8に調整した処理水を使用する場合には、獣毛を浸漬すると約100°C近くまで自然に昇温し、1時間以内に可溶化は完了し、未溶解物はほとんど残存しない。獣毛以外の不溶物が存在する場合には、100メッシュ程度のフィルターを用いる過濾処理をおこなえばよい。

【0011】 得られた獣毛溶液から獣毛を固体状蛋白質として回収する方法としては、

(i) 振発性の無機酸を添加することによってゲルとして回収する方法およびさらにアルコールやアセトン等の振発性溶媒で脱水する方法

(ii) 有機酸と混合し獣毛可溶化物を沈殿させ分離する方法および

(iii) 獣毛可溶化物溶液を架橋処理によって該可溶化物を水不溶化物として回収する方法等が例示されるが、本発明においては、(i)および(ii)の方法が好ましい。

【0012】 上記の方法によって回収された固体状蛋白質を乾燥処理に付すことによって、粒径約1μ~100μ程度の獣毛粉末が得られる。

(3)

特開平5-106106

3

の獸毛の可溶化処理によって得られる蛋白質と重合し得るビニル系モノマーであり、例えば、アクリロニトリル、である。アクリロニトリルと他の複数のビニルモノマーとを併用することも可能である。例えばアクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルクロライド、ビニルビリシン、ビニルビロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸が挙げられる。高分子化した時の凝集力の点でアクリロニトリルを全ビニル系モノマーの70%～80%にすることが好ましい。

【0014】上記の獸毛蛋白質とビニル系モノマーとの共重合をおこなう媒体としては、塩化亜鉛水溶液、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等が例示されるが、獸毛蛋白質の溶解性の点で、塩化亜鉛水溶液が好ましい。例えば、塩化亜鉛60%水溶液100mlには、上記羊毛粉末約20gは、赤ベージュ色の溶液となつて完全に溶解する。

【0015】上記重合媒体に獸毛粉末を溶解させた溶液にビニル系モノマーを加え、さらに重合開始剤を添加して獸毛蛋白質とビニル系モノマーとの重合をおこなう。

【0016】獸毛蛋白質とビニル系モノマーとの反応比は特に限定的ではないが、通常は獸毛蛋白質：ビニル系モノマー=1:9～5:5であり、獸毛蛋白質の量が少なすぎると、最終織維製品に獸毛織維の特性を十分に付与できる。

【0017】重合開始剤としては過硫酸アンモニウム、過硫酸カリまたは過酸化水素等のラジカル重合開始剤をビニル系モノマーに対して約0.1～5%使用するのが好適であるが、レドックス触媒、例えば、過硫酸塩-亜硫酸塩、塩素酸-亜硫酸塩または過酸化水素-第一鉄塩等を用いてもよい。

【0018】一般的な重合反応温度は、ラジカル重合開始剤を用いる場合には、約60～80°Cであり、レドックス触媒を用いる場合には、約15～40°Cである。

【0019】なお、獸毛蛋白質は、可溶化処理後、一旦、粉末として分離せず、可溶化溶液のまま上記重合反応に供してもよい。この場合、重合媒体として使用できる塩化亜鉛の高濃度水溶液中において、獸毛を過酸化水素等の酸化剤の作用によって可溶化することによって重合処理操作が一層簡便になる。

【0020】上記重合反応によって調製される重合体を常法に従って、紡糸工程に付すことによって、本発明による獸毛蛋白質と結合した重合体織維が得られる。この場合、反応混合物から重合体を一旦分離して塩化亜鉛濃厚水溶液に溶解して紡糸ドープを調製してもよく、また該反応混合物をそのまま加温して紡糸ドープを調製してもよい。

【0021】即ち、上記紡糸ドープは、適當な孔径を有するノズルから-4～25°Cに保持した水性凝固液、例

4

えば塩化亜鉛水溶液（濃度約10～40%）中に押出しで凝固させ、該凝固糸を約50～80°Cの温水中で約1.1～3倍に予備延伸した後、100°Cもしくはそれ以上の温度、例えば水蒸気中で約3～7倍に延伸して巻き取る。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

羊毛/麻/ポリエステル=5/1/4の混紡糸200gに35%の過酸化水素と28%アンモニウム水を用いてpH8に調製した処理水700mlを加え室温下で放置した。30分後に激しく反応し、放置から60分後に反応は終了した。反応混合物を100メッシュフィルターで通過したところ、ほぼ完全に麻、ポリエステルは炉別できた。微液である羊毛溶液に酢酸を加えpHを下げた。この液にアルコールを混合し、一晩放置した。次いで上澄みを捨て、沈殿として回収された獸毛蛋白質を更にアルコールで洗浄した。最後にアセトンで洗浄し、風乾した。この操作により約70gの淡黄色、無味無臭の粉末が得られた。得られた粉末状蛋白質のアミノ酸分析値およびIRチャートを表1および図1にそれぞれ示す。

【0023】

【表1】

(4)

特開平5-106106

5

アミノ酸	羊毛粉末 (mo 1%)
ASP	9.67
THR	6.82
SER	8.85
GLU	15.38
GLY	8.72
ALA	6.38
CYS	-
VAL	7.40
MET	0.06
ILE	4.01
LEU	9.01
TYR	1.88
PHE	2.77
LYS	1.61
HIS	0.47
TRP	-
ARG	8.48
PRO	8.48

と結合した重合体繊維(乾強度: 3.5 g/d以上)を得た。該繊維のアミノ酸分析値およびIRチャートを表2および図2にそれぞれ示す。

【0026】

【表2】

アミノ酸	羊毛蛋白質と結合 した重合体繊維 (mo 1%)
ASP	10.10
THR	4.46
SER	5.57
GLU	15.38
GLY	5.93
ALA	6.23
CYS	-
VAL	6.25
MET	0.09
ILE	3.82
LEU	9.80
TYR	2.16
PHE	2.80
LYS	1.83
HIS	-
TRP	-
ARG	7.05
PRO	4.86

【0024】上記粉末15 gを塩化亜鉛3.7.5%水溶液(5.0~6.0°C)200 mlにゆるく搅拌しながら溶解させて得られた赤茶色透明溶液に、搅拌下、液温を15°Cに保ちながら、アクリロニトリル15 ml、2.5%の亜硫酸ナトリウムを含む3.7.5%塩化亜鉛水溶液(以下、I液という)10 mlおよび1.5%の過硫酸アンモニウムを含む3.7.5%塩化亜鉛水溶液(以下、II液という)8 mlを加え、重合反応をおこなった。30分間経過後、乳白色に変色した反応溶液に、さらにI液15 mlとII液12 mlを添加して反応を続行した。3時間経過後、乳白色固体が析出し、アクリロニトリルの特異臭は消失した。該反応物を60°Cの恒温器中で12時間放置することによって、透明で赤レンガ色の粘稠なポリマー水溶液(粘度: 1.44 P)が得られた。該ポリマーは極めて安定で、密栓保存下において、少なくとも30日間にわたって色相と粘度の変化は認められなかつた。

【0025】上記ポリマー水溶液を孔径0.1 mm、孔数25ホールの紡糸口金を通して、塩化亜鉛2.0%水溶液(15°C)中に押し出して凝固させ、凝固糸を紡出浴(浴長: 1 m)を通してさらに4倍に延伸した後、水蒸気中でさらに4倍に延伸することによって、羊毛蛋白質

30 40

【0027】実施例2

上記粉末11 gを塩化亜鉛6.0%水溶液200 mlにゆるく搅拌しながら溶解させて得られた赤茶色透明溶液にアクリロニトリル32 mlを加えた後、搅拌しながら2.3%の亜硫酸ナトリウムを含む6.0%塩化亜鉛水溶液と1.4%過硫酸アンモニウムを含む6.0%塩化亜鉛水溶液をそれぞれ4.0 ml、3.2 mlを加え、30分後にそれぞれ8.0 ml、6.4 mlを加えた。そしてさらに1時間30分搅拌を続け重合体溶液を得た。上記重合体溶液は加温することなく透明で赤レンガ色の粘稠な溶液である。上記重合体溶液を実施例1の手順に準拠して、紡糸延伸し、羊毛蛋白質と結合した重合体繊維(3.2 g/d以上)を得た。

【0028】実施例3

水600 gに塩化亜鉛1000 gを溶解させた溶液(8.5°C)に羊毛トップ80 gを浸漬し、次いで3.5%過酸化水素50 mlを添加し、搅拌しながら羊毛を溶解さ

(5)

特開平5-106106

7

8

せた。45分後には透明なワイン色の溶液を得た。この溶液100mlを分取し、アクリロニトリル15mlを添加した。次に3.5%過酸化水素水0.02mlさらに硫酸第1鉄溶液(0.05g,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O / 50ml$  6.0%  $ZnCl_2$  水溶液)0.5mlを添加した。ゆっくり攪拌しながら50°Cで5時間反応させた。実施例2と同様に粘張な赤レンガ色、透明の反応液を得た。その後実施例1の手順に準拠して糸を延伸し、羊毛蛋白質と結合した重合体繊維(3g/d以上)を得た。

【0029】

【発明の効果】本発明による羊毛蛋白質と結合した重合体繊維は、羊毛繊維特有の諸特性を十分に具備するので、羊毛繊維の代替品として有用なものであるばかりでなく、天然羊毛繊維では得られない繊度、繊維長の繊維\*

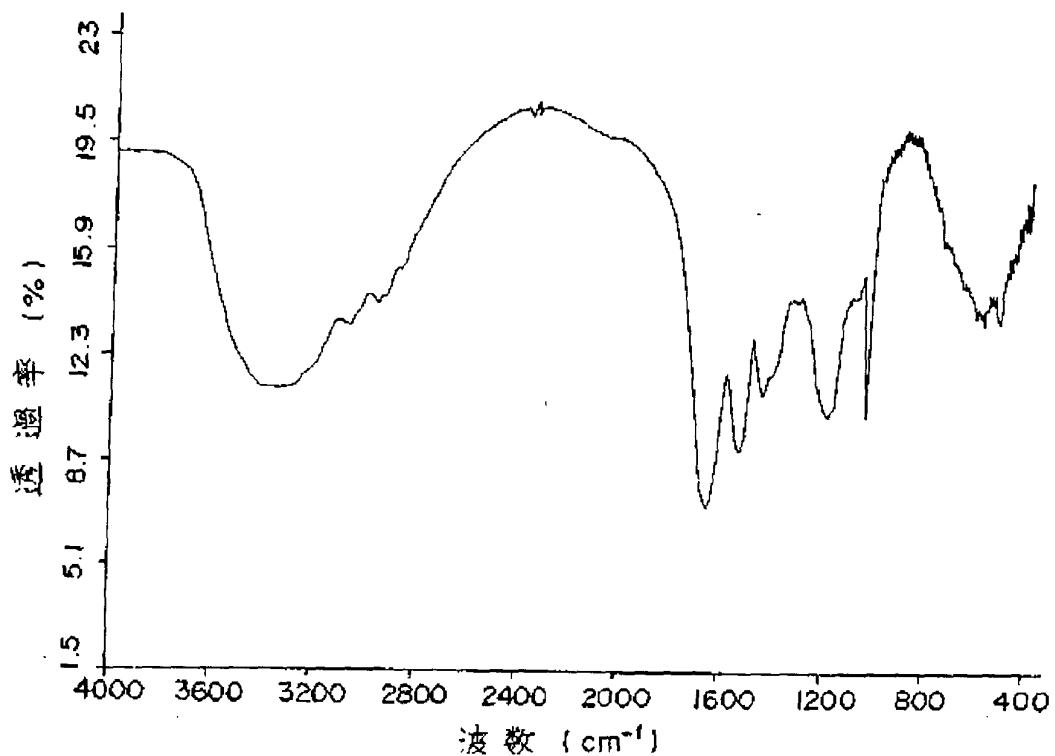
\*とすることができるので、従来の天然羊毛繊維が利用されている分野以外にもニーズに応じた各種繊維製品を供給することができる。また、本発明によれば、羊毛繊維業界において、羊毛繊維や該繊維製布地等の製造工程やこれらの繊維や布地等から衣類を作る際に多量に発生して廃棄処分されていた繊維屑や端切等から貴重な羊毛蛋白質を効率良く回収して再生繊維として有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例1で調製した羊毛蛋白質粉末のIRチャートである。

【図2】実施例1で製造した羊毛蛋白質と結合した重合体繊維のIRチャートである。

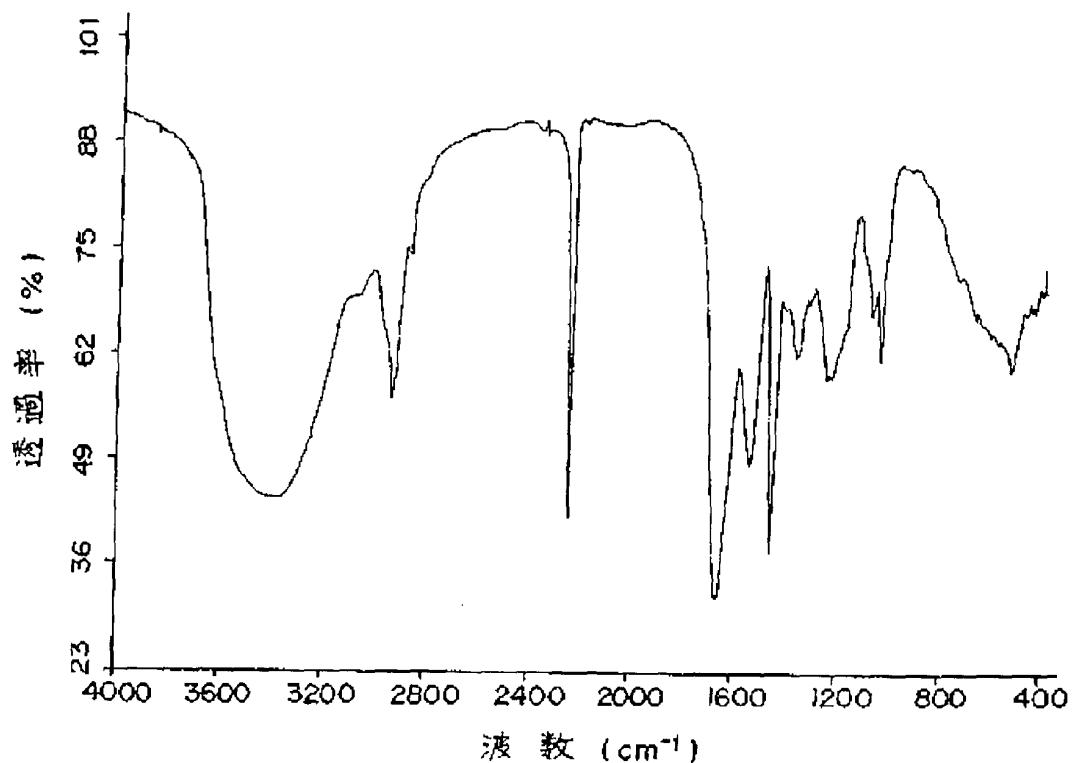
【図1】



(6)

特開平5-106106

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 近土 隆  
京都府京都市左京区岩倉三宅町303番地

(72)発明者 坂井 史明  
大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡  
績株式会社技術研究所内

特開平5-106106

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成11年(1999)9月7日

【公開番号】特開平5-106106

【公開日】平成5年(1993)4月27日

【年通号数】公開特許公報5-1062

【出願番号】特願平3-267523

【国際特許分類第6版】

D01F 4/00

6/38

【F1】

D01F 4/00 A

6/38

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】羊毛等の獸毛繊維は、特有の暖感触があり、保温性が良く、柔軟で軽く、良好な吸湿性を示すだけでなく、優れた紡織性や染色性を有するので、繊維としては非常に有用なものであるが、天然物のため限られた繊度、繊維長の繊維しか得られずコスト高であり、利用が制限されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】このため、この種の繊維の代替品として、主として食料蛋白質、例えば、牛乳蛋白質(カゼイン)、トウモロコシ蛋白質、酵母蛋白質、大豆蛋白質、落花生蛋白質およびゼラチン等やこれらの蛋白質の誘導体をピスコースに混合紡糸したブレンド繊維(例えば、特公昭35-2053号および同36-20765号各公報参照)およびこれらの蛋白質とビニル系モノマーとの共重合体を紡糸して得られる繊維(例えば、特公昭3

7-18387号、同38-9431号および同40-9059号各公報参照)が開発され、実用に供されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】獸毛蛋白質とビニル系モノマーとの反応比は特に限定的ではないが、通常は獸毛蛋白質:ビニル系モノマー=1:9~5:5であり、獸毛蛋白質の量が少なすぎると、最終製品に獸毛繊維の特性を十分に付与できない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】上記ポリマー水溶液を孔径0.1mm、孔数25ホールの紡糸口金を通して、塩化亜鉛20%水溶液(15°C)中に押し出して凝固させ、凝固糸を紡出浴(浴長:1m)を通してさらに4倍に延伸した後、水蒸気中でさらに4倍に延伸することによって、獸毛蛋白質と結合した重合体繊維(乾強度:3.5g/d以上)を得た。該繊維のアミノ酸分析値およびIRチャートを表2および図2にそれぞれ示す。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-097718

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

---

(51)Int.Cl. D01F 8/08  
D01D 5/34  
D01F 6/18  
D01F 6/38  
D01F 6/54

---

(21)Application number : 05-260373

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1993

(72)Inventor : MASUI TOKUE  
HAGURA SHIGEKI  
FUKUI YUICHI  
HAYASHI SHOJI

---

(54) WATER-REPELLENT MOISTURE-ABSORBING FIBER



## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain water-repellent moisture-absorbing fiber having excellent water repellence and improved moisture absorbing/releasing properties.

CONSTITUTION: This water-repellent moisture-absorbing fiber has  $\geq 80$  point water repellency and has moisture absorbing/releasing properties of  $\geq 5$ wt.% equilibrium water content,  $\geq 3$ wt.% water content after allowing to stand from an absolute dry state to an environment at  $20^{\circ}\text{C}$  at 65% RH for 30 minutes and  $\geq 0.5$ wt.% difference in reduction of water content after allowing to stand from the environment at  $20^{\circ}\text{C}$  at 65 RH to an environment at  $20^{\circ}\text{C}$  at 40% RH for 30 minutes.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[REDACTED]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-97718**

(43)公開日 平成7年(1995)4月11日

(51)Int.Cl <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
D 0 1 F 8/08	Z	7199-3B		
D 0 1 D 5/34		7199-3B		
D 0 1 F 6/18	Z	7199-3B		
6/38		7199-3B		
6/54	D	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-260373	(71)出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日 平成5年(1993)9月27日	(72)発明者 益井 徳江 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
	(72)発明者 羽合 茂樹 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
	(72)発明者 福居 雄一 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
	(74)代理人 弁理士 田村 武敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水吸湿繊維

(57)【要約】

【目的】 撥水性に優れ、かつ吸・放湿性に優れた撥水吸湿繊維を提供する。

【構成】 80点以上の撥水性、5重量%以上の平衡水分率を有し、かつ、繊維を絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30分放置した後の水分率が3重量%以上で、20°C、65%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差が0.5重量%以上である吸・放湿性を有する。

特開平7-97718

1

(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 80点以上の撥水性、5重量%以上の平衡水分率を有し、かつ、繊維を絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30分放置した後の水分率が3重量%以上で、20°C、65%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差が0.5重量%以上である吸・放湿性を有することを特徴とする撥水吸湿繊維。

【請求項2】 アクリロニトリル系重合体(1)100重量部及び平均粒径10μ以下のコラーゲン粉末10～300重量部からなる芯成分とキャストフィルムとしたときに水との接触角が90°以上である重合体(2)からなる鞘成分から構成され、繊維断面において平均厚さが0.1μ以上の鞘部と一箇所以上繊維表面に露出した芯部からなる芯鞘複合構造の繊維であって、繊維断面における芯部露出幅の合計が0.1μ以上であり、芯部最大露出幅が5μ以下である請求項1記載の撥水吸湿繊維。

【請求項3】 重合体(2)がアクリロニトリル70～95重量%及びアクリロニトリルと共重合可能でフッ素含有量が30重量%以上であるビニル単量体(A)30～5重量%の共重合体である請求項2記載の撥水吸湿繊維。

【請求項4】 ビニル単量体(A)がトリフルオロメチル(メタ)アクリル酸、オクタフルオロブチル(メタ)アクリル酸及びヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリル酸の群から選ばれたビニル単量体である請求項3記載の撥水吸湿繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、撥水性に優れ、かつ吸・放湿性に優れた撥水吸湿繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 衣料は、外界からの皮膚の保護をその基本的機能としているが、雨等の水滴からの皮膚の保護は、付加された補助的機能にとどまっており、そのため、従来より衣料の機能として撥水性が求められ、含フッ素重合体、シリコーン、ウレタン重合体等を用いて、撥水繊維や撥水加工技術の開発が行われてきた。一方、衣料の快適性は、常に追求されるところであり、皮膚からの発汗作用で生じた汗や水蒸気等の水分の吸収量が不十分である。さらに、衣料の快適性を得るために、水分の吸収が速やかで、かつ一旦繊維に吸収された水分を速やかに放出させる必要があり、吸湿速度及び放湿速度が前記の値を満たさない場合は、衣料での吸・放湿性が不十分となり、衣料内での発汗時のムレ等を生じる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる

方法では十分に所期の目的が達成されず、一つの繊維に相反する機能を併せ有する繊維の出現が待望されてきた。そこで本発明者等は、既に、特開平4-240217号公報等で撥水性と吸湿性を併せ有する繊維について開示したが、更なる衣料の快適性を得るために、吸湿速度及び放湿速度が大きな影響を及ぼすことを見い出し検討の結果、本発明に至ったものである。本発明の目的は、撥水性に優れ、かつ吸・放湿性に優れた撥水吸湿繊維を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、80点以上の撥水性、5重量%以上の平衡水分率を有し、かつ、繊維を絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30分放置した後の水分率が3重量%以上で、20°C、65%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差が0.5重量%以上である吸・放湿性を有することを特徴とする撥水吸湿繊維にある。

【0005】 本発明の繊維は、JIS L1092に規定する80点以上の撥水性を有すると共に、JIS L1013に規定する5重量%以上の平衡水分率を有する繊維であり、しかも、繊維を絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30分放置した後の水分率が3重量%以上という高い吸湿速度と共に、繊維を20°C、65%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差が0.5重量%以上という高い放湿速度を有するものであり、優れた吸・放湿性を有する。

【0006】 本発明の繊維における撥水性が80点未満では、繊維を衣料等としたときに雨等の水滴の浸透を防ぐ目的が十分達成できず、平衡水分率が5重量%未満では、皮膚からの発汗作用で生じた汗や水蒸気等の水分の吸収量が不十分である。さらに、衣料の快適性を得るために、水分の吸収が速やかで、かつ一旦繊維に吸収された水分を速やかに放出させる必要があり、吸湿速度及び放湿速度が前記の値を満たさない場合は、衣料での吸・放湿性が不十分となり、衣料内での発汗時のムレ等を生じる。

【0007】 かかる本発明の繊維は、芯成分と鞘成分からなる芯鞘型の複合構造を基本構造とし、以下の特定の40芯鞘の構成及び構造とすることにより得られる。即ち、アクリロニトリル系重合体(1)100重量部及び平均粒径10μ以下のコラーゲン粉末10～300重量部からなる芯成分とキャストフィルムとしたときに水との接触角が90°以上である重合体(2)からなる鞘成分から構成されており、更に、繊維断面において平均厚さが0.1μ以上の鞘部と一箇所以上繊維表面に露出した芯部からなる芯鞘複合構造の繊維であって、繊維断面における芯部露出幅の合計が0.1μ以上であり、芯部最大露出幅が5μ以下である繊維が、優れた撥水性及び吸・放湿性を有する繊維となりうる。

(3)

特開平7-97718

4

【0008】本発明において、芯成分は、繊維に対して吸湿性を付与するためのものであり、その目的は、アクリロニトリル系重合体(1)100重量部及び平均粒径10μ以下のコラーゲン粉末10～300重量部からなる組成物を芯成分として用いることにより達成される。コラーゲン粉末は、コラーゲン繊維状物の粉末であり、芯成分を吸湿性にするために用いられ、コラーゲン粉末が10重量部未満では、繊維に十分な吸湿性を付与することができない。また、コラーゲン粉末が300重量部を超えると或いはコラーゲン粉末の平均粒径が10μを超えると、紡糸時のノズル詰まり等の繊維形成工程でのトラブルを生じる。

【0009】芯成分のアクリロニトリル系重合体(1)としては、繊維形成能を有するものであれば特に限定ではなく、公知のアクリロニトリル系重合体から任意に選択して用いられ、例えば、アクリロニトリル単重合体、アクリロニトリルと任意のビニル単量体とのアクリロニトリル共重合体が挙げられる。かかる共重合体に用いるビニル単量体としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0010】鞘成分は、繊維に対して撥水性を付与するためのものであり、その目的は、キャストフィルムとしたときに水との接触角が90°以上である重合体(2)を鞘成分として用いることにより達成される。

【0011】鞘成分の重合体(2)としては、前記条件を満足するものであれば特に限定はないが、好ましくは、アクリロニトリル及びアクリロニトリルと共に重合可能でフッ素含有量が30重量%以上であるビニル単量体(A)の共重合体が用いられ、紡糸の点で、より好ましくは、アクリロニトリル70～95重量%及びアクリロニトリルと共に重合可能でフッ素含有量が30重量%以上であるビニル単量体(A)30～5重量%の共重合体が用いられる。この共重合体は、湿式紡糸法、乾湿式紡糸法若しくは乾式紡糸法により繊維に形成することができ、従い、芯成分と共に用い複合紡糸するならば芯鞘複合繊維を形成できる。

【0012】重合体(2)に用いるビニル単量体(A)としては、例えば、トリフルオロメチル(メタ)アクリル酸、オクタフルオロブチル(メタ)アクリル酸及びヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリル酸等が挙げられ、かつ、これら単量体は好ましく用いられる。なお、重合体(2)には、撥水性を損なわない範囲で、必要に応じ他の単量体が併用されていてもよい。

【0013】本発明の繊維は、上述した芯成分と鞘成分とで構成されており、その繊維断面において鞘部と芯部からなる芯鞘複合構造の繊維であるが、鞘部は、その平均厚さが0.1μ以上であり、芯部は、一箇所以上繊維表面に露出していることが必要である。鞘部の厚さが

0.1μ未満では、十分な撥水性が得られない。また、芯部が少なくとも繊維表面に露出していないと、芯成分による吸・放湿性に係わる効果が発揮されない。

【0014】更に、芯部の繊維表面への露出状態は、図1に本発明の繊維の例の繊維断面を示すが、芯部が繊維表面に一箇所または二箇所以上露出しており、繊維断面における芯部露出幅の合計が0.1μ以上であり、芯部最大露出幅が5μ以下であることが必要である。芯部露出幅の合計が0.1μ未満では、十分な吸・放湿性が得られず、また芯部最大露出幅が5μを超えると、十分な撥水性の確保ができなくなる。

【0015】本発明においては、芯成分と鞘成分からなる芯鞘複合繊維を基本構造とし、以上の芯鞘の構成及び構造とすることにより、80点以上の撥水性、5重量%以上の平衡水分率を有し、しかも、繊維を絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30分放置した後の水分率が3重量%以上である吸湿性と、20°C、65%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差がり、5重量%以上である放湿性を有する繊維を得ることができる。かかる大きな吸湿速度と放湿速度の吸・放湿性が繊維に快適性を与えるものであり、衣料用繊維としての要求を満たすものである。

【0016】本発明の繊維は、基本的にはアクリロニトリル系重合体を用いて得ることができるものであるから、アクリル繊維の製造におけると同様にして複合紡糸により製造することができ、芯成分及び鞘成分のそれぞれの溶剤溶液を紡糸原液とし、例えば、特願平5-43577号の出願で提案した図2に示すような鞘成分の紡糸原液の分配供給を制御しうる芯鞘複合紡糸口金を用い、湿式紡糸法、乾湿式紡糸法或いは乾式紡糸法により、製造される。

【0017】紡糸の際に用いられる芯成分及び鞘成分の溶剤としては、アクリロニトリル系重合体の溶剤として用いられるジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、エチレンカーボネート、硝酸チオシアノ酸ナトリウム、塩化亜鉛水溶液等が挙げられる。

【0018】本発明の繊維の製造における紡糸工程及び以降の工程は、本発明の繊維の芯鞘複合構造が形成、維持される限り、特に限定されるものではなく、紡糸条件及びその後の製糸条件等は、通常のアクリル繊維の製造におけると同様にして、紡糸方式、繊維の形状、繊維の使用目的等に応じ、任意の条件が選択使用できる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、芯部露出数、芯部露出幅合計及び芯部最大露出幅は、繊維断面において測定した。撥水性の測定は、JIS L1092、平衡水分率の測定は、JIS L1013にそれぞれ拠った。また、吸湿水分率は、絶乾状態から20°C、65%RHの環境下に30

## (4) 特開平7-97718

5

分放置した後の水分率、放湿水分率は、20°C、6.5%RHの環境下から20°C、40%RHの環境下に30分放置した後の水分率の減少差を示す。

【0020】(実施例1)アクリロニトリル91重量%及び酢酸ビニル9重量%からなるアクリロニトリル系重合体100重量部及び平均粒径7μのコラーゲン粉末100重量部からなる組成物の2.8重量%ジメチルアセトアミド分散液を芯成分用原液とし、アクリロニトリル90重量%及びヘプタデカフルオロデシルメタアクリル酸10重量%からなる重合体の1.5重量%ジメチルアセトアミド溶液を鞘成分用原液として、湿式紡糸法により、芯成分/鞘成分の重量比が固形分で3/1となるように、図2に示すような芯鞘複合紡糸口金を通して、50°Cのジメチルアセトアミド/水の重量比が60/40の凝固浴中に吐出し、沸水中で洗浄すると共に4倍に延伸し、次いで120°Cの乾熱ローラーにより乾燥後、更に250°Cの加热ローラーで定長熱処理して以下に示す性能を有する繊維断面が図1の(d)に示すような繊維を得た。

## 【0021】

平均繊度	7.2デニール
鞘部平均厚さ	2μ
芯部露出数	6箇所
芯部露出幅合計	10μ
芯部最大露出幅	1.8μ
撥水性	8.5点
平衡水分率	6.6重量%
吸湿水分率	4.1重量%
放湿水分率	0.7重量%

【0022】(実施例2)実施例1における芯成分/鞘成分の重量比を固形分で1/1となるように代えた以外は、実施例1と同様にして、以下に示す性能を有する繊維を得た。

平均繊度	8.0デニール
鞘部平均厚さ	4.5μ
芯部露出数	6箇所
芯部露出幅合計	1.0μ
芯部最大露出幅	0.2μ
撥水性	9.5点
平衡水分率	5.4重量%
吸湿水分率	3.2重量%
放湿水分率	0.6重量%

【0023】(比較例1)実施例1における芯鞘複合紡糸口金を通常の芯鞘複合紡糸口金に代えた以外は、実施例1と同様にして、以下に示す性能を有する繊維を得た。

平均繊度	6.5デニール
鞘部平均厚さ	2μ
芯部露出数	0箇所
芯部露出幅合計	-

6

芯部最大露出幅  
撥水性  
平衡水分率  
吸湿水分率  
放湿水分率  
【0024】(比較例2)実施例1における芯成分/鞘成分の重量比を固形分で7/1となるように代えた以外は、実施例1と同様にして、以下に示す性能を有する繊維を得た。

10	平均繊度 鞘部平均厚さ 芯部露出数 芯部露出幅合計 芯部最大露出幅 撥水性 平衡水分率 吸湿水分率 放湿水分率	7.2デニール 1μ 6箇所 30μ 7μ 5.0点 7.8重量% 5.2重量% 0.5重量%
----	---	---

【0025】(比較例3)実施例1において、アクリロニトリル97重量%、アクリルアミド2重量%及びメタクリル酸メチル1重量%からなるアクリロニトリル系重合体100重量部及び平均粒径7μのコラーゲン粉末250重量部からなる組成物の2.8重量%ジメチルアセトアミド分散液を芯成分用原液とし、アクリロニトリル90重量%及びヘプタデカフルオロデシルメタアクリル酸10重量%からなる重合体の1.5重量%ジメチルアセトアミド溶液を鞘成分用原液とし、芯成分/鞘成分の重量比が固形分で1/3となるように代えた以外は、実施例1と同様にして、以下に示す性能を有する繊維を得た。

30	平均繊度 鞘部平均厚さ 芯部露出数 芯部露出幅合計 芯部最大露出幅 撥水性 平衡水分率 吸湿水分率 放湿水分率	8.6デニール 9μ 1箇所 0.05μ 0.05μ 10.0点 5.1重量% 1.8重量% 0.2重量%
----	---	---

【0026】  
【0027】(比較例4)実施例1における芯成分の組成物のコラーゲン粉末を平均粒径20μのコラーゲン粉末に代えた以外は、実施例1と同様にして繊維を得ようとしたが、紡糸時にノズル詰まり等が発生し、安定な紡糸が不可能であった。

【0028】(比較例5)実施例1における芯成分用原液の組成物をアクリロニトリル91重量%及び酢酸ビニル9重量%からなるアクリロニトリル系重合体100重量部及び平均粒径7μのコラーゲン粉末5重量部からなる組成物に代えた以外は、実施例1と同様にして、繊度50-4.8デニールの繊維を得た。得られた繊維は、平衡水

(5)

特開平7-97718

7

分率が3重量%と低いものであった。。

【0029】(実施例6)実施例1における芯成分/鞘成分の重量比を固形分で50/1となるようにし、また芯鞘複合紡糸口金を通常の芯鞘複合紡糸口金に代えた以外は、実施例1と同様にして、織度4.8デニール、鞘部平均厚さ9μの繊維を得た。得られた繊維は、撥水率が40点と低いものであった。

【0030】

【発明の効果】本発明の撥水吸湿繊維は、撥水性に優れ、かつ水、水蒸気の吸収能力、吸・放湿速度の高い吸・放湿性に優れた繊維であり、濡れにくいが、吸湿性があり、濡れても乾きが速く、いわゆる快適性を備えた繊維であって、一般衣料用、スポーツ衣料用等に好適なるものであり、また、その他インテリア用、パーテーション等の建築用の素材として適用可能なるものである。

【図面の簡単な説明】

\* 【図1】本発明の繊維の例(a~g)の繊維断面図である。

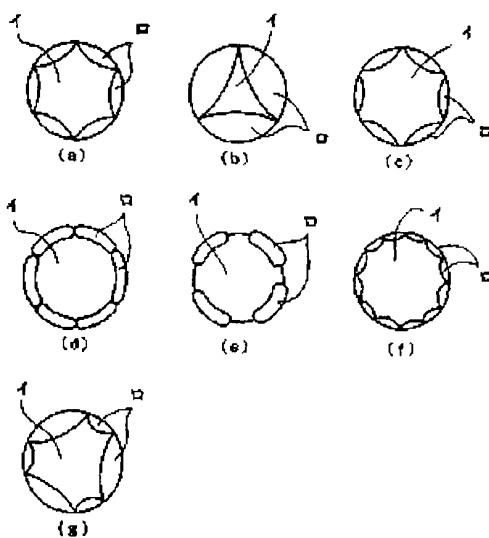
【図2】本発明の繊維の製造に用いる芯鞘複合紡糸口金の例の縦断面図である。

【符号の説明】

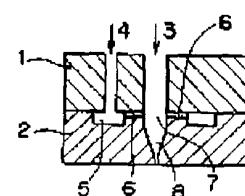
- イ 芯部
- ロ 鞘部
- 1 上口金材
- 2 下口金材
- 3 芯成分供給路
- 4 鞘成分供給路
- 5 鞘成分留部
- 6 鞘成分流路
- 7 芯鞘成分合流路
- 8 紡出路

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 林 省治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内